

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-141963

(43)Date of publication of application : 02.06.1989

(51)Int.Cl.

C09D 7/12
C01G 23/00
C09C 1/36
// C08K 3/10
C08K 3/10
C08K 3/22
C08K 3/22
C09D 11/02

(21)Application number : 62-301697

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1987

(72)Inventor : INOMATA NIHEI
TOYODA TSUNEHICO
URITANI NORIO

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a coating composition good in smoothness, blackness, hiding power, light resistance, electrical insulating property, heat stability, etc., and suitable for use in inks, by using a specified titanium oxide or oxynitride as a black pigment in a black coating composition based on a resin binder and said black pigment.

CONSTITUTION: A black coating composition based on a resin binder and a black pigment, wherein said black pigment is a fine powder of a titanium oxide or oxynitride of the general formula: TiN_xO_y (wherein $0 \leq x < 1.25$ and $0.16 < y < 2$), and a volume specific resistivity $\geq 105 \Omega \cdot cm$. In order to give good hiding power to the obtained film, said coating composition is preferred to have an optical density ≤ 2.0 (as measured on light transmitted by a film of a thickness $\leq 3 \mu$).

⑫ 公開特許公報(A)

平1-141963

⑤ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 平成1年(1989)6月2日
C 09 D 7/12	P SK	6845-4J	
C 01 G 23/00		Z-7202-4G	
C 09 C 1/36	P AT	7038-4J	
// C 08 K 3/10	C AC		
	K AC	A-6845-4J	
3/22	C AC		
	K AE	B-6845-4J	
C 09 D 11/02	P TF	8416-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 被覆組成物

⑮ 特 願 昭62-301697

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発 明 者 猪 俣 二 平 神奈川県鎌倉市今泉台3-16-12
 ⑰ 発 明 者 豊 田 常 彦 神奈川県横浜市中区千代崎町3-72
 ⑰ 発 明 者 瓜 谷 詔 夫 神奈川県横浜市中区東希望が丘200-29
 ⑰ 出 願 人 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 被覆組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 樹脂結合剤及び黒色顔料を主成分とする黒色被覆組成物において、前記黒色顔料が一般式：



(但し、 $0 \leq x < 1.25$ 及び $0.16 < y < 2$)

で示され、かつ体積固有抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるチタンの酸化物もしくは酸窒化物の微粉末であることを特徴とする被覆組成物。

- (2) 前記黒色被覆組成物の透過光の光学濃度

(O.D. 値) が膜厚 3μ 以下において 2.0 以上である特許請求の範囲第1項に記載の黒色被覆組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気的、化学的に安定で、かつ隠蔽力が大きく、特にインク用として好適な黒色被覆組成物に関するものである。

〔従来の技術及びその問題点〕

従来の黒色被覆組成物として、樹脂結合剤、溶剤等からなる組成物にカーボンブラック粉末、マグネタイト(Fe_3O_4)粉末等の黒色顔料あるいは、Solvent Black 3、Solvent Black 27、Solvent Black 29等の黒色染料を配合したものが広く知られている。

しかしながら、前記カーボンブラック粉末を使用したものは黒色着色度が極めて優れており、また隠蔽力もあり、最も広く利用されているがカーボンブラックが有している本質的な性質がしばしば問題となる場合があった。例えば粒子同志の凝集力が極めて大きいため、一次粒子まで分散させることが極めて難しく、また分散した後も安定に保持しておくことが難しい。それ故薄膜(例えば

1~3 μ)に印刷した時にカーボンブラックの凝集粒子が被膜表面に頭を出し、異物が混入したような状態になり、外観上あるいは機能上問題となることがあった。

さらに、カーボンブラック粉末は電導性があるため電気絶縁性が要求される用途には適用出来ないという欠点があった。

また、前記マグネタイト粉末を使用したものは、マグネタイト粉末それ自体磁性を有していることから粒子同志の凝集性が避けられず、さらに酸化して変色しやすく、また遮光性に劣るため、黒色着色度、隠蔽力が不足する等の欠点があった。

また、前記染料は、光の透過性が良いことから隠蔽力が不足し、さらに耐光性が悪い等の欠点があった。

本願発明は、このような現状に鑑み鋭意検討した結果、前記従来の黒色被覆組成物の欠点を解消した組成物を見出し本発明に到ったものである。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は樹脂結合剤及び黒色顔料を

主成分とする黒色被覆組成物において、前記黒色顔料が一般式 TiN_xO_y (但し、 $0 \leq x < 1.25$ 及び $0.16 < y < 2$) で示され、かつ体積固有抵抗値が $10^5 \Omega \cdot cm$ 以上であるチタンの酸化物もしくは酸窒化物の微粉末であることを特徴とする被覆組成物に関するものである。

本発明の黒色被覆組成物は前記一般式に示されるチタンの酸化物もしくは酸窒化物を使用しているため、該顔料の黒色着色度、隠蔽力の良さ、一次粒子への分散のしやすさ、及び電気絶縁性の良さ等の特性が発揮され、それ故得られる被膜は薄膜(例えば1~3 μ)であっても、カーボンブラック粉末を使用した時に発生するような顔料の頭出しが見られず、平滑性がよく、かつ黒色着色度、隠蔽性がよく、さらに耐光性、電気絶縁性、熱安定性等のよいものとなり、インク用組成物として好適である。

本発明の被覆組成物は、前記チタンの酸化物もしくは酸窒化物と樹脂結合剤を必須成分としさらに必要に応じ、各種溶剤、体質顔料、染料、添加

剤等を配合したものからなる。

本発明で使用される黒色顔料は一般式 TiN_xO_y (但し、 $0 \leq x < 1.25$ 及び $0.16 < y < 2$) で示されるチタンの酸化物もしくは酸窒化物の微粉末であり、一次粒子径約0.03~0.5 μ のものである。

なお、一般式中の x が1.25以上および y が0.16以下になると茶褐色となり、目的とする黒色被膜が得られず、一方 y が2になると白色となり、隠蔽力があるものの目的とする黒色被膜が得られないので好ましくない。前記チタンの酸化物もしくは酸窒化物の微粉末自体は公知であり、通常以下のようにして製造されるが、これらに限定されるものではない。

(i) 二酸化チタンと金属チタン粉末を混合し、還元雰囲気中で加熱し、固相-固相間で酸化、還元反応させる方法(特開昭49-5432号公報参照)。

(ii) 四塩化チタンの高温加水分解法によって得られる超微細二酸化チタンを原料として、水素を

含む還元雰囲気中で高温還元する方法。(特開昭57-205322号公報参照)

(iii) 二酸化チタン又は水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号、特開昭60-200827号各公報参照)。

(iv) 二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させた後、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報参照)。

本発明で使用するチタンの酸化物もしくは酸窒化物は、電気絶縁性が要求される用途に適用するので、前記方法により得られたものが体積固有抵抗値 $10^5 \Omega \cdot cm$ 未満の場合は、さらに酸化雰囲気中で高温(例えば550℃前後)下、放置することにより粉末表面を酸化させ表面電気抵抗を高くし、体積固有抵抗値 $10^5 \Omega \cdot cm$ 以上にしたものを使用する。

本発明で使用する樹脂結合剤としては基材(被印刷物)の種類、最終用途により要求される

性能に応じて任意に選択決定されるが、通常印刷インキ、塗料等に使用されている樹脂が代表的なものとして使用出来る。具体的には乾性油；ロジン、水添ロジン、ロジン二量体、重合ロジン、アルコールでエステル化したロジン、アクリル酸、ブタンジオール、マレイン酸、ペンタエリスリトール等で変性したロジン等のロジン系樹脂；ロジン変性フェノール樹脂；マレイン酸エステル樹脂；ステロール変性アルキド樹脂、ビニルトルエン変性アルキド樹脂、脂肪酸変性アルキド樹脂、アミノ油変性アルキド樹脂、ヒマシ油変性アルキド樹脂、大豆油変性アルキド樹脂、サフラワ油変性アルキド樹脂、トール油変性アルキド樹脂等のアルキド系樹脂；テルペン樹脂；ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、アクリル酸樹脂、アクリレート樹脂等のビニル系樹脂；ポリステレン；ポリイソブチレン；二塩基酸と多価アルコールとの縮合物であるポリエステル樹脂；ナフタレンホルムアルデヒド

樹脂；フラン樹脂；ケトン樹脂；アルデヒド樹脂；ウレタン樹脂；エポキシ樹脂；クマロンインデン樹脂；スルホンアミド樹脂；メラミン樹脂；シリコーン樹脂；環化ゴム、塩素化ゴム等のゴム；ニトロセルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、プロピオニトリルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース等のセルロース誘導体あるいはこれらの混合物が代表的なものとして挙げられる。

本発明の被覆組成物は、得られる被膜の隠蔽性を出すため、被膜の透過光の光学濃度 (Optical Density) (0.0 値) が膜厚 3 μ 以下において 2.0 以上となるものが望ましく、そのためには前記チタンの酸化物もしくは酸窒化物の配合量は固形分換算 (すなわち被膜形成成分) で 20 ~ 80 重量%、特に好ましくは 30 ~ 60 重量%が適当である。なお、チタンの酸化物もしくは酸窒化物の量が前記範囲より多過ぎると被覆組成物を混合練合する際、分散の為に過分の溶剤が必要となり、そ

の結果顔料粉末にかかる剪断力が小さくなり微細分散が困難となり、また被覆する際の作業性が悪くなるので好ましくない。一方逆に前記範囲より少な過ぎると被膜にした時の黒色着色度、隠蔽性が特に薄膜 (例えば 3 μ 以下) にした際劣るので好ましくない。

本発明でいう 0.0 値は以下の式により求められる。

$$0.0 \text{ 値} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

(但し、 I_0 は入射光の強度、 I は透過光の強度である。)

また、樹脂結合剤の配合量は固形分換算で 20 ~ 80 重量%、好ましくは 40 ~ 70 重量%である。

本発明の被覆組成物は、さらに必要に応じチタンの酸化物もしくは酸窒化物の一部を、前記 0.0 値の範囲内において電気絶縁性のよい着色顔料、体質顔料等で置き換えることが可能である。

また、溶剤等の配合量は、印刷手段、例えばオ

フセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、凹版印刷等の各種印刷手段に適した粘度になるよう、従来のインクと同様な量、配合出来る。

本発明の被覆組成物は電気絶縁性で、かつ黒色仕上げが要求される各種用途に広く適用可能であり、特に電子機器分野において好適に適用出来る。例えば、複写機、カメラ、ファクシミリなど各種光学機械、装置などに組み込まれる電子部品、スイッチ素子、コネクタなどの、光吸収性を良くし、かつ電気絶縁性が要求されるパーツ、部品類の被覆剤あるいはプラズマ発光ディスプレイ、EL 発光ディスプレイ等の表示部周辺のブラックマスク剤として使用出来る。

なお、従来前記用途にカーボンブラック粉末を使用した黒色被覆剤が主として利用されていたが、カーボンブラック粉末は電気絶縁性がそれほど高くなく、その結果電氣的リーク等が生じやすく、また薄膜 (例えば 1 ~ 3 μ) の被膜とした場合、該表面にカーボンブラックの凝集粒子の頭出しが、しばしば見られ、不良品率 (歩留り) が高かった

が、本発明の被覆組成物によりカーボンブラック粉末を使用した場合の欠点が解消され、かつほぼ同等の黒色仕上げが可能となる。

〔発明の効果〕

本発明の被覆組成物は前記特定のチタンの酸化物もしくは酸窒化物の黒色顔料を使用しているため、該顔料の黒色着色度、隠蔽力の良さ、一次粒子への分散のしやすさ、及び電気絶縁性の良さ等の特性が発揮され、それ故得られる被膜は薄膜であっても、平滑性、黒色着色度、隠蔽性等に優れ、さらに電気絶縁性、耐光性、熱安定性等も優れているので3 μ 以下の薄膜を形成する前記印刷用インクとして好適であり、また前記用途に好適に適用出来、産業上、非常に価値の高いものである。

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「%」は重量基準で示す。

実施例1

チタン酸窒化物粉末 40%
(TiO_{1.2}; 平均一次粒子径0.3 μ ; 体積固有抵抗

注1) メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸の60/20/12/8の比率からなるモノマーの反応生成物
(重量平均分子量 10000)

実施例1と同様にして上記組成物(固形分中のチタン酸窒化物粉末含有量50%)を分散混合し、被膜を形成し、試験結果を第1表に示した。

実施例3

チタン酸窒化物粉末 30%
(TiN_{0.8}O_{0.2}; 平均一次粒子径0.2 μ ; 体積固有抵抗値3 $\times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)

注2) エポキシエステル樹脂 50%
メチルエチルケトン 10%
キシレン 10%

注2) アマニ油脂肪酸、ビスフェノール型エポキシ樹脂、無水マレイン酸の反応生成物(重量平均分子量 30000)

実施例1と同様にして上記組成物(固形分中のチタン酸窒化物粉末含有量37.5%)を分散混合

抗値2 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)

アマニ油変性アルキド樹脂 40%
(油長60、重量平均分子量3300)

キシレン 4%
ドライヤー 1%
キシレン 15%

上記組成物(固形分中のチタン酸窒化物粉末含有量47.1%)を常法に従ってボールミル分散し、ガラス板上に流し塗りし、乾燥膜厚2 μ の被膜を得た。

得られた被膜の初期0.0値、体積固有抵抗値及び耐光性試験後の0.0値の試験をし、その結果を第1表に示した。

実施例2

チタン酸窒化物粉末 40%
(TiN_{0.8}O_{0.2}; 平均一次粒子径0.1 μ ; 体積固有抵抗値5 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)

注1) アクリル共重合樹脂 40%
エチレングリコールモノエチルエーテル 10%
キシレン 10%

し、被膜を形成し、試験結果を第1表に示した。

実施例4

チタン酸窒化物粉末 55%
(TiN_{0.8}O_{0.2}; 平均一次粒子径0.1 μ ; 体積固有抵抗値4 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)

注3) ロジン変性フェノール樹脂 15%
注4) ロジン変性フェノールゲル樹脂 8%
ドライヤー 0.3%
高沸点炭化水素溶剤 21.7%
(沸点270 \sim 300 $^{\circ}\text{C}$)

注3) ロジン変性フェノール樹脂33部と重合アマニ油33部を窒素ガス中で250 $^{\circ}\text{C}$ 、4時間反応させた生成物

注4) ロジン変性フェノール樹脂38部、重合アマニ油23部、アルミニウムオクトエート2部を窒素ガス中で250 $^{\circ}\text{C}$ 、4時間反応させた生成物

上記組成物(固形分中のチタン酸窒化物粉末含有量70.2%)を3本ロールにて練合後、オフセ

ット印刷機により、乾燥膜厚2μになるようガラス板上に重ね印刷し、180℃、1時間加熱乾燥した。得られた被膜につき、実施例1と同様に試験をし、その結果を第1表に示した。

実施例5

チタン酸窒化物粉末 33.8%
($\text{TiN}_{0.3}\text{O}_{1.2}$; 平均一次粒子径0.1μ; 体積固有抵抗値 $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)

ロジン変性フェノール樹脂 注3) 35.7%
ロジン変性フェノールゲル樹脂 注4) 15.0%
ドライヤー 0.5%
高沸点炭化水素溶剤 15%
(沸点270~300℃)

実施例4と同様にして上記組成物(固形分中のチタン酸窒化物粉末含有量39.8%)を練合混合し、被膜を形成し、試験結果を第1表に示した。

実施例6

チタン酸窒化物粉末 20%
($\text{TiN}_{0.3}\text{O}_{1.2}$; 平均一次粒子径0.1μ; 体積

固有抵抗値 $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)

ロジン変性フェノール樹脂 注3) 40%
ロジン変性フェノールゲル樹脂 注4) 18%
ドライヤー 0.5%
高沸点炭化水素溶剤 21.5%
(沸点270~300℃)

実施例4と同様にして上記組成物(固形分中のチタン酸窒化物粉末含有量25.5%)を練合混合し、被膜を形成し、試験結果を第1表に示した。

比較例1

カーボンブラック粉末(平均一次粒子径0.03μ) 15.5%
ロジン変性フェノール樹脂 注3) 43%
ロジン変性フェノールゲル樹脂 注4) 17%
ドライヤー 0.5%
高沸点炭化水素溶剤 24%
(沸点270~300℃)

実施例4と同様にして上記組成物(固形分中の

カーボンブラック粉末含有量20.4%)を練合混合し、被膜を形成し、試験結果を第1表に示した。

比較例2

ソルベントブラック27 5.5%
マグネタイト(Fe_3O_4)粉末(平均一次粒子径0.5μ) 20%
ロジン変性フェノール樹脂 注3) 38%
ロジン変性フェノールゲル樹脂 注4) 12%
ドライヤー 0.5%
高沸点炭化水素溶剤 12%
(沸点270~300℃)

エチレングリコールモノエチルエーテル12%

実施例4と同様にして上記組成物を練合混合し、被膜を形成し、試験結果を第1表に示した。

第1表

実施例	初期0.0μ値(注5)	耐光試験後の0.0μ値(注6)	体積固有抵抗値(注7)	被膜外観(注8)
実施例1	2.5<	2.5<	1.0<	○
"2	2.5<	2.5<	1.0<	○
"3	2.3	2.3	1.0<	○
"4	2.5<	2.5<	1.0<	○
"5	2.5	2.5	1.0<	○
"6	2.0	2.0	1.0<	○
比較例1	2.5<	2.5<	2×1.0*	×
"2	2.0	1.3	1.0<	×

注5) マックスベス社製分光光度計R918にて透過光の強度を測定し、0.0μ値を計算した。

注6) 紫外線カーボンブラック(Fe₃O₄)粉末(JIS D 0205)による、300時間照射後注5)と同様に測定し、0.0μ値を計算した。

注7) 東亜電機株式会社製スパーメーターSM-9Eにて体積固有抵抗値(Ω・cm)を測定した。

注8) 被膜表面外観状態
○: 異常なし、
×: 異常あり、被膜表面にツブツブ状物有

第1表からも明らかな通り、本発明の被覆組成物は、薄膜でも優れた隠蔽性、耐光性、電気絶縁性を有し、かつ平滑な被膜外観を有していた。

一方、黒色顔料としてカーボンブラック粉末を使用した比較例1は電気絶縁性が悪く、また被膜表面にツブ状物がわずかに発生した。

また、黒色顔料としてマグネタイト粉末を使用した比較例2は耐光性が悪く隠蔽性が低下し、さらに被膜表面にツブ状物が発生した。